

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 08 OCT 2004

WIPO

PCT

DE 04/1765

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 37 030.7

Anmeldetag:

12. August 2003

Anmelder/Inhaber:

Federal-Mogul Wiesbaden GmbH & Co KG,
65201 Wiesbaden/DE

Bezeichnung:

Schichtverbundwerkstoff, Herstellung und
Verwendung

IPC:

C 22 C, F 16 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Slc

Stremme

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161
06/00
EDV-L

FMWI0002 DE
8. Aug. 2003
AEW/ HUE
20030440

Federal-Mogul
Wiesbaden GmbH & Co.KG
Stielstraße 11
65201 Wiesbaden
Deutschland

**Schichtverbundwerkstoff,
Herstellung und Verwendung**

- 1 -

Schichtverbundwerkstoff, Herstellung und Verwendung

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft einen Schichtverbundwerkstoff, insbesondere für Gleitlager oder Buchsen, mit einer Trägerschicht, einer Lagermetallschicht aus einer Kupferlegierung oder einer Aluminiumlegierung, einer Nickel-Zwischenschicht und einer Gleitschicht. Ferner betrifft die Erfindung Verwendungen des Schichtverbundwerkstoffes.

Klassische Schichtverbundwerkstoffe mit dem Aufbau Stahlrücken als Trägerschicht, Bleibronze als Lagermetallschicht und Gleitschicht aus Blei-Zinn-Kupfer, wie sie beispielsweise in Glyco-Ingenieurberichte 1/91 beschrieben werden, haben sich durch hohe Zuverlässigkeit und mechanische Belastbarkeit bewährt. Die Gleitschicht wird dabei galvanisch abgeschieden. Es handelt sich bei ihr um eine multifunktionale Schicht, in die Fremdpartikel eingebettet werden können, die als Korrosionsschutz dient, die Notlaufeigenschaften zeigt und insbesondere für den Einlauf bzw. die Anpassung der Gleitpartner geeignet ist.

Auch die Lagermetallschicht weist hinreichende Notlaufeigenschaften für den Fall auf, dass die Gleitschicht zumindest stellenweise völlig abgetragen ist.

Die klassischen Schichtverbundwerkstoffe weisen eine Gleitschicht auf Bleibasis auf. Eine gängige Legierung ist z.B. $\text{PbSn}_{10}\text{Cu}_2$. Derartige Gleitschichten weisen niedrige Härten um 12 – 15 HV (Vicker's Härte)

auf. Daher besitzen sie gute Einbettfähigkeit und sind fressunempfindlich. Aus Arbeitsschutz- und Umweltschutzgründen ist es allerdings wünschenswert, das Schwermetall Blei durch andere geeignete Werkstoffe zu ersetzen.

Ein Ansatz besteht darin, in hoch belasteten Lagerungen harte Schichten als Gleitschichten einzusetzen. Z.B. werden durch PVD-Verfahren (physical vapor deposition) Aluminium-Zinn-Schichten mit Härten um 80 HV abgeschieden. Diese sind bleifrei, allerdings in der Herstellung sehr teuer. Derartige Lager sind sehr verschleißbeständig. Sie besitzen aber kaum Einbettfähigkeit und werden daher meist mit weichen bleihaltigen Schichten als Gegenschale kombiniert. Allerdings ist es wünschenswert, auch bei Gegenschalen Blei durch andere Werkstoffe zu ersetzen.

Es ist versucht worden, reines Zinn als Gleitfläche zu verwenden. Mit einer Härte von ungefähr 10 HV ist es allerdings noch weicher als die konventionellen Bleilegierungen und vermag daher die Belastungen, die z.B. in Kurbelwellenhaupt- und Pleuellagern entstehen, nicht aufzunehmen.

In der DE 197 28 777 A1 wird ein Schichtverbundwerkstoff für Gleitelemente beschrieben, dessen Gleitschicht aus einer bleifreien, Zinn und Kupfer aufweisenden Legierung besteht, wobei der Kupferanteil 3 – 20 Gew.-% und der Zinnanteil 70 – 97 Gew.-% beträgt. Durch die Zugabe von Kupfer wird die Härte der Gleitschicht gegenüber reinem Zinn erhöht. Diese Gleitschicht wird mit Hilfe eines methylsulfonsauren Elektrolyten mit Kornfeinungszusätzen galvanisch abgeschieden. Die so erzeugte Gleitschicht besitzt die Eigenschaft ternärer Bleibasis-Gleitschichten. In der DE 197 28 777 A 1 wird ferner vorgeschlagen, zur weiteren Verbesserung der Verschleißfestigkeit im Elektrolytbad dispergierte Hartstoffteilchen vorzusehen, die in die

Schicht eingebaut werden. Dies ist aber mit zusätzlichem Aufwand und Kosten verbunden. Zwischen dem Lagermetall und der Gleitschicht kann eine 1 – 3 μm dicke Nickelschicht zusammen mit einer 2 – 10 μm dicken Nickel-Zinnschicht als Diffusionssperrschicht vorgesehen sein.

In der DE 197 54 221 A1 ist ein Schichtverbundwerkstoff mit einer Gleitschicht mit 3 – 30 Gew.-% Kupfer, 60 – 97 Gew.-% Zinn und 0,5 – 10 Gew.-% Kobalt offenbart. Dadurch wird eine weitere Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit erreicht und eine Versprödung der Bindungsschicht zwischen Gleitschicht und Nickeldiffusionssperrschicht verhindert. Durch das Kobalt wird die Diffusionsneigung des Zinns zum Nickel vermindert. Durch die Zulegierung des Kobalts wird allerdings der galvanische Abscheidungsprozess komplexer, was die Prozesssicherheit verringert. Im übrigen kann wie in der DE 197 28 777 A1 die 1 – 3 μm dicke Nickelschicht mit einer 2 – 10 μm dicken Nickel-Zinnschicht als Diffusionssperre kombiniert werden.

In der EP 1 113 180 A2 wird ein Schichtverbundwerkstoff für Gleitlager beschrieben, dessen Gleitschicht eine Zinnmatrix besitzt, in die Zinn-Kupfer-Partikel eingelagert sind, die aus 39 – 55 Gew.-% Kupfer und Rest Zinn bestehen. Charakteristisch für den Schichtverbundwerkstoff ist außerdem, dass nicht nur eine Zwischenschicht aus Nickel einer Dicke von 1 – 4 μm vorgesehen ist, sondern zwischen der Nickel-Zwischenschicht und der Gleitschicht eine zweite Zwischenschicht einer Dicke 2 – 7 μm aus Zinn und Nickel angeordnet ist. Die erste Zwischenschicht aus Nickel wird auf die Lagermetallschicht aus einem Watt's Nickelelektrolyten aufgebracht. Auf diese erste Zwischenschicht wird eine aus Nickel und Zinn bestehende zweite Zwischenschicht galvanisiert. Hierzu wird ein modifizierter Chlorid/Fluorid-Elektrolyt verwendet. Mittels den Zwischenschichten aus Nickel und Zinn-Nickel wird ein sich selbst an die Belastung anpassendes System erzeugt, bei

dem sich je nach thermischen Bedingungen durch ein Wachstum der Zinn-Nickel-Schicht die Belastbarkeit erhöht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

Gelöst wird die Erfindung durch einen Schichtverbundwerkstoff gemäß Anspruch 1. Ferner wird die Aufgabe gelöst durch Verwendungen gemäß den Ansprüchen 9 und 10.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass sich auch ohne anfängliches Vorhandensein einer Zinn-Nickelschicht langsam eine solche bildet. Bei Erwärmung des Schichtverbundwerkstoffes, wie dies beispielsweise in der Einlaufphase bei aus erfindungsgemäßem Schichtverbundwerkstoff hergestellten Buchsen und Lagern geschieht, diffundiert Nickel in die im wesentlichen aus Zinn bestehende Gleitschicht ein. Hierdurch bildet sich durch Erhöhung der Konzentration einer zweiten in der Zinnmatrix enthaltenen harten Phase aus Kupfer-Zinn- und/oder Silber-Zinn langsam eine höherfeste Oberfläche aus. Durch die Reduzierung der tragenden Schichtdicke erhöht sich die Ermüdungsfestigkeit.

Im Gegensatz zum Stand der Technik, demgemäss dünne Nickelschichten von 1 – 3 μm aufgebracht wurden, die als Diffusionssperre dienten, bildet die erfindungsgemäße Nickelschicht eine Nickelquelle für die Ausbildung der anfangs nicht vorhandenen Zinn-Nickelschicht. Die Nickelschicht muss dicker als 4 μm sein, da andernfalls durch das Eindiffundieren des Nickels in die Zinnschicht die Nickelschicht vollständig verbraucht werden kann. Dies würde zur Ablösung der nun aus Zinn-Nickel und der Zinn-Gleitschicht-Legierung bestehenden Deckschichten führen. Bisher wurden dickere Nickelschichten möglichst vermieden, da sie keine guten

Gleiteigenschaften besitzen und notfalls schnell den Verschleiß in das darunterliegende Lagermetall zulassen sollen.

Die Metalle Kupfer und Silber können einzeln oder in Kombination in der Zinnmatrix vorhanden sein. Ihr Gesamtanteil sollte zwischen ca. 0,5 und 20 Gew.-% betragen. Vorteilhafterweise sollte der Gesamtgehalt von Kupfer und/oder Silber zwischen ca. 2 und 8 Gew.-% betragen.

Die Gleitschicht sollte vorteilhafterweise eine Schichtdicke von ca. 5 – 25 µm aufweisen. Bevorzugt sind Schichtdicken von ca. 4 – 8 µm für die Nickelschicht und von ca. 6 – 14 µm für die Gleitschicht. Bei Schichtdicken in diesen Größenordnungen wird gewährleistet, dass weder die Nickelschicht noch die Gleitschicht auf Zinnbasis diffusionsbedingt vollständig umgesetzt werden. Dies würde zu Haftungsproblemen bzw. ungewollten Wechselwirkungen wie Srödphasenbildung zwischen dem in der Gleitschicht enthaltenen Zinn und dem Lagermetall führen.

Vorteilhafterweise handelt es sich bei den Lagermetallen um Kupfer-Aluminium-, Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zinn-Blei-, Kupfer-Zink-, Kupfer-Zink-Silizium-, Kupfer-Zink-Aluminium-, Kupfer-Aluminium-Eisen- oder Kupfer-Zinklegierungen. Bevorzugt sind Lagermetalle auf Kupfer- oder Aluminiumbasis, d.h. deren Kupfer- oder Aluminiumanteil zwischen 50 und 95 Gew.-% liegt.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtverbundwerkstoffes wird auf einen Verbund aus Stahl und Lagermetall in einem ersten Schritt chemisch oder elektro-chemisch die Zwischenschicht aus Nickel aufgebracht. Danach wird die Gleitschicht aus einem binären oder ternären alkylsulfonsauren Galvanisierbad unter Zusatz von nichtionischen Netzmitteln und freier Alkylsulfonsäure abgeschieden. Bei der Herstellung von Lagern werden zunächst die Lager aus dem

Verbund aus Stahl und Lagermetall vorgefertigt und in weiteren Schritten die Zwischenschicht aus Nickel und die Gleitschicht aufgebracht.

Der erfindungsgemäße Schichtverbundwerkstoff weist den großen Vorteil auf, dass sich beim Einlauf daraus hergestellter Lager und Buchsen unter den Betriebsbedingungen eine Interdiffusionsschicht aus Zinn und Nickel von selber ausbildet, die die Verschleißfestigkeit erhöht. Sie muss nicht in einem einzelnen Prozessschritt separat aufgebracht werden. Es besteht die Möglichkeit, das Entstehen der Interdiffusionsschicht durch künstliches Altern der Gleitlager oder Buchsen zu fördern. Besonders bewährt hat sich dabei eine Wärmebehandlung bei ca. $150^{\circ} - 170^{\circ}\text{C}$, die sich über mehrere Stunden bis einige Tage erstreckt.

Der erfindungsgemäße Schichtverbundwerkstoff eignet sich besonders zur Herstellung von Kurbelwellenhauptlagern und von Pleuellagern, insbesondere für das große Pleuelauge.

Die Erfindung soll anhand eines Beispiels und von Figuren näher erläutert werden.

Es zeigen:

Figuren 1a+b einen Schnitt durch die Lagermetallschicht, Nickelzwischenschicht und Gleitschicht eines erfindungsgemäßen Schichtverbundwerkstoffes;

Figuren 2a,b einen Schnitt durch ein aus dem erfindungsgemäßen Schichtverbundwerkstoff bestehendes Lager nach der Einlaufphase und

Figur 3 die an dem Lager gemäß Figur 2a durch energiedispersive Röntgenanalyse ermittelte Elementverteilung.

Auf ein vorgefertigtes Lager aus einem Verbund aus Stahl und einem Lagermetall aus CuPb22Sn wird nach entsprechender Vorbehandlung eine Nickeldiffusionsspererschicht aus einem Watt's Nickelelektrolyten aufgebracht.

Auf die so erzeugte Nickelzwischen-schicht wird die Gleitschicht auf Zinnbasis galvanisch abgeschieden. Dafür wird folgendes Elektrolyt-system auf wässriger Basis eingesetzt:

Sn ²⁺ als Zinnmethansulfonat	30 – 45 g/l
Cu ²⁺ als Kupfermethansulfonat	2 – 8 g/l
Ag ⁺ als Silbermethansulfonat	0,1 – 2 g/l
Methansulfonsäure	80 – 140 g/l
Zusatz „N“ (Cerolyt BMM-T)	30 – 45 g/l
Resorcin	1,5 – 4 g/l

Als Anodenmaterial kommt Zinn zum Einsatz. Die Badtemperatur zur Abscheidung der Gleitschicht liegt bei 20 – 40°C. Als Stromdichte werden 1,5 – 3,0 x 10⁻² A/m² eingesetzt. Die Distanz Anode zu Kathode beträgt zwischen ca. 300 – 400 mm. Das Oberflächenverhältnis Anode zu Kathode sollte im Wesentlichen bei 1:1 (+/- 10%) liegen. Um kontinuierlich entstehendes Sn⁴⁺ zu entfernen, muss der Elektrolyt über eine Filtrationsanlage umgewälzt werden.

Die Figur 1a zeigt die Schichtstruktur eines wie oben beschrieben erhaltenen Schichtverbundwerkstoffes mit einer Kupfer-Zinn-Gleitschicht als Schnittbild und Figur 1 b zeigt sie als Prinzipskizze. Mit 1 ist dabei die Gleitschicht aus Kupfer-Zinn einer Dicke von 13,1 µm

bezeichnet, mit 2 die Nickel-Zwischenschicht einer Dicke von $4,9\text{ }\mu\text{m}$ und mit 3 das Lagermetall aus CuPb22Sn .

In Figur 2a ist ein Lager aus dem in Figur 1a gezeigten Schichtverbundwerkstoff nach Einstellung des Betriebszustandes, d.h. nach der Einlaufphase als Schnittbild und in Figur 2b als Prinzipskizze gezeigt. Dazu wurde das Lager 500 h lang bei 150°C wärmebehandelt. Durch Diffusion ist die mit 4 bezeichnete Zinn-Nickel-Schicht einer Dicke von $4,1\text{ }\mu\text{m}$ entstanden, die zu einer belastbareren und verschleißfesteren Gleitfläche führt. Dass es sich um eine Zinn-Nickel-Schicht handelt, wird durch die in Figur 3 dargestellten Ergebnisse einer energiedispersiven Röntgenanalyse bestätigt. Die Abstände auf der X-Achse stimmen mit den entsprechenden Schichtdicken in Figur 2a überein. Die Gleitschicht 1 und die Nickelschicht 2 haben nun geringere Dicken von $10,2\text{ }\mu\text{m}$ respektive $3,3\text{ }\mu\text{m}$.

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Lagern, die aus dem erfindungsgemäßen Schichtverbundwerkstoff hergestellt werden, wurden Underwood-Tests durchgeführt. Hierbei rotiert eine Welle mit Exzentergewichten in starr montierten Pleuelstangen. Die Lagerung in den Pleuelstangen wird durch die Prüflager gebildet. Die Prüflager haben eine Wanddicke von $1,4\text{ mm}$ und einen Durchmesser von 50 mm . Über die Lagerbreite wird die spezifische Belastung eingestellt. Die Drehzahl beträgt $4000\text{ Umdrehungen/min}$. Es wurden die Gleitschichtermüdung und der Verschleiß nach 250 h Dauerlauf gemessen. Die in diesem Test erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt (Beispiel-Nrn. 5 – 8). Zum Vergleich sind auch die Werte angegeben, die mit Werkstoffen nach dem Stand der Technik (Beispiele 1 – 4) erreicht werden.

Wie sich den in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnissen entnehmen lässt, sind die Lager aus erfindungsgemäßigem Schichtverbundwerkstoff den

herkömmlichen Lagern mit einer Gleitschicht auf Bleibasis bezüglich Gleitschichtermüdung, Verschleiß und maximaler Last bis zum Totalverschleiß deutlich überlegen. Sogar das Lager mit einer reinen Zinnleitschicht (Beispiel 5) wird mit einer dicken Nickelschicht fast den Lagern mit bleihaltiger Gleitschicht vergleichbar und ist für leichtere Beanspruchungen verwendbar.

Tabelle 1

Bsp.-Nr.	Stand der Technik				erfindungsgemäß			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Zusammensetzung	PbSn5Cu2	PbSn10Cu5	PbSn14Cu8	Sn	Sn	SnCu6	SnAg3	SnCu3Ag2
Dicke der Ni-Schicht in μm	1	2	1,5	1	5	4,5	5,5	4,5
max. Last in MPa ohne Gleit-schicht-ermüdung	52,5	60	65	35	50	70	67,5	72,5
Verschleiß in μm bei 60MPa	15	11	9	nicht meßbar	12	6	8	6
max. Last in MPa bis Total-verschleiß der Gleit-schicht	60	67,5	80	45	65	85	82,5	85

Patentansprüche:

1. Schichtverbundwerkstoff, insbesondere für Gleitlager oder Buchsen, mit einer Trägerschicht, einer Lagermetallschicht (3) aus einer Kupferlegierung oder einer Aluminium-Legierung, einer Nickel-Zwischenschicht (2) und einer Gleitschicht (1), **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gleitschicht (1) aus ca. 0 – 20 Gew.-% Kupfer und/oder Silber und Rest Zinn besteht und die Schichtdicke der Nickelschicht mehr als 4 µm beträgt..
2. Schichtverbundwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gleitschicht (1) mindestens ca. 0,5 – 20 Gew.-% Kupfer und/oder Silber aufweist.
3. Schichtverbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gleitschicht (1) aus ca. 2 – 8 Gew.-% Kupfer und/oder Silber und Rest Zinn besteht.
4. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schichtdicke der Gleitschicht (1) ca. 5 – 25 µm beträgt.
5. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schichtdicke der Gleitschicht (1) ca. 6 – 14 µm beträgt.
6. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schichtdicke der Nickelschicht (2) ca. 4 – 6 µm beträgt.

7. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lagermetallschicht (3) aus einer Kupfer-Aluminium, Kupfer-Zinn, Kupfer-Zinn-Blei, Kupfer-Zink, Kupfer-Zink-Silizium, Kupfer-Zink-Aluminium, Aluminium-Zink oder Kupfer-Aluminium-Eisen-Legierung besteht.
8. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, der einem Alterungsprozess unterworfen wurde und zwischen der Nickel-Zwischenschicht und der Gleitschicht eine Interdiffusionsschicht aus im wesentlichen Zinn und Nickel aufweist.
9. Verwendung des Schichtverbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 8 als Kurbelwellenhauptlager.
10. Verwendung des Schichtverbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 8 als Pleuellager, insbesondere im großen Auge des Pleuels.

Zusammenfassung

Bei Schichtverbundwerkstoffen für Gleitlager oder Buchsen wird angestrebt, bleifreie Gleitschichten anzuwenden. Erfindungsgemäß wird ein Schichtverbundwerkstoff mit einer Trägerschicht, einer Lagermetallschicht (3) aus einer Kupferlegierung oder einer Aluminiumlegierung, einer Nickel-Zwischenschicht (2) einer Dicke $>4\text{ }\mu\text{m}$ und einer Gleitschicht (1) aus ca. 0 – 20 Gew.-% Kupfer und/oder Silber und Rest Zinn vorgeschlagen. Die Gleitschicht wird aus einem methylsulfonsauren Elektrolyten galvanisch abgeschieden.



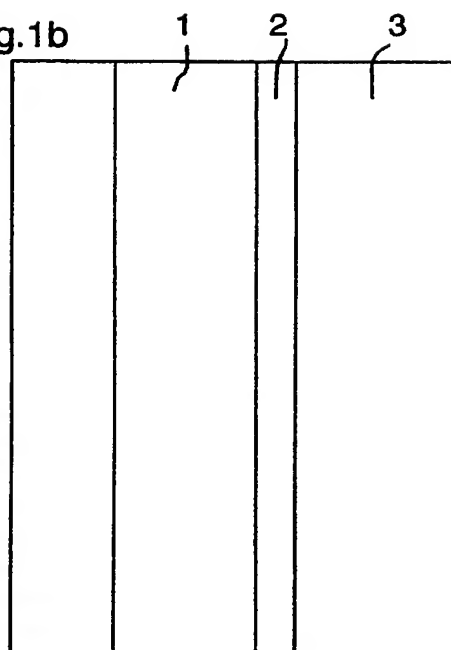
Figur 1a, b

Zusammenfassung

Fig.1a



Fig.1b



BEST AVAILABLE COPY

Fig.1a



Fig.1b

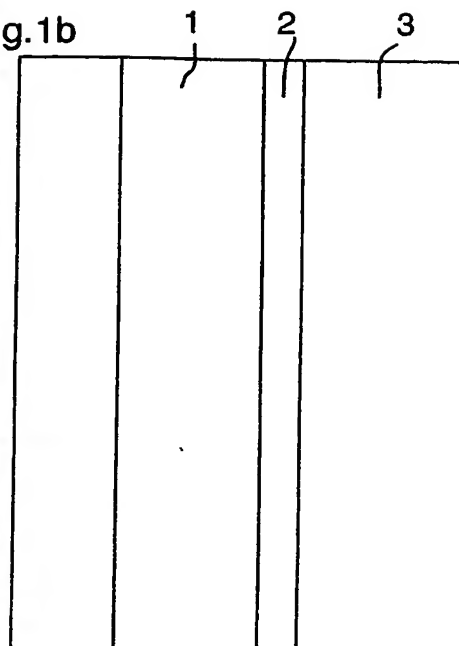


Fig.2a



Fig.2b

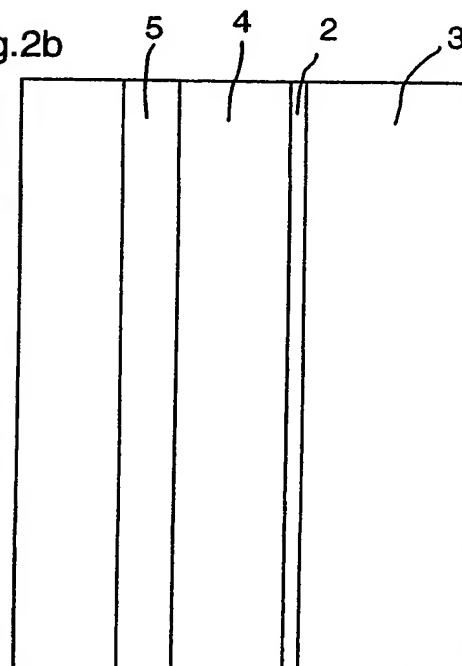


Fig.3

